

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127638

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

C08G 63/08
C08G 18/42
C08G 59/40
C08G 63/91
C08G 83/00
// C08G 73/00

(21)Application number : 06-287301

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.10.1994

(72)Inventor : WATANABE ICHII

(54) TRANSPARENT POLYLACTONE-BASED ELASTIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a transparent polylactone-based elastic material having excellent wear resistance, tearing/tensile strength, weather resistance and oil resistance.

CONSTITUTION: This transparent polylactone-based elastic material is obtained by reacting (A) 80-99wt.% of a polylactone-based polyol having 1,000-100,000 number-average molecular weight prepared by copolymerizing 60-85mol% of ϵ -caprolactone with 15-40mol% of a cyclic monomer by using a polyhydric alcohol as an initiator with (B) 1-20wt.% of a binder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3434919

[Date of registration]

30.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) 80 - 99 % of the weight of poly lactone system polyols whose number average molecular weight obtained by using polyhydric alcohol (a1) for an initiator, and copolymerizing 60-85-mol % epsilon-caprolactone (a2), and annular 15-40-mol % of monomer (a3) is 1,000-100,000, (B) Poly lactone system elastic body which comes to react in 1 - 20 % of the weight (the sum total of (A) and (B) is 100 % of the weight) of binders, and is characterized by the transparent thing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a transparent poly lactone system elastic body. Furthermore, in detail, it excels in abrasion resistance, tearing strength, tensile strength, weatherability, and oilproof, and is preferably used for broad fields, such as industrial use articles, such as a roll, a seal, a gasket, and a bumper, an oilproof machine part, synthetic leather, fiber, a resin modifier, various binders, and adhesives, and a transparent thing is related with the poly lactone system elastic body which is the description.

[0002]

[Description of the Prior Art] The poly lactone system elastic body which uses poly lactone system polyol for a raw material is divided roughly into a thermoplastic type and a thermosetting type. The former is mainly thermoplastic elastomer urethane. This carries out the addition polymerization of the poly isocyanate to the mixture of poly lactone system polyol and short chain polyol. On the other hand, the latter is the elastic body over which the polyfunctional amine was usually used for the chain-like polyurethane diisocyanate which made diisocyanate react to poly lactone system polyol as a cross linking agent, and the bridge was constructed. These are excellent in abrasion resistance, tearing strength, tensile strength, weatherability, and oilproof, and are used for the broad field.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these elastic bodies are opaque, when the content of the poly lactone system polyol occupied to an elastic body exceeds 50 % of the weight although the poly lactone system polyol itself is usually crystallinity therefore. That to which the content of the poly lactone system polyol occupied to an elastic body, on the other hand, exceeds 50 % of the weight tears, and is excellent in elongation, elastic recovery nature, a low temperature performance-proof, and especially flexibility. Into the application of an elastic body, a transparent thing may be needed in the reasons of optical property or an activity, and an elastic body with the high content of poly lactone system polyol was not able to be used for such an application. Therefore, from this present condition, it excels in abrasion resistance, tearing strength, tensile strength, weatherability, and oilproof, and development of the transparent poly lactone system elastic body which may be preferably used for broad fields, such as industrial use articles, such as a roll, a seal, a gasket, and a bumper, an oilproof machine part, synthetic leather, fiber, a resin modifier, various binders, and adhesives, is desired.

[0004]

[Means for Solving the Problem] By making transparent poly lactone system polyol essentially react with a binder independently, this invention person is transparent, finds out that the poly lactone system elastic body excellent in tearing strength, tensile strength, weatherability, elastic recovery nature, a low temperature performance-proof, etc. is obtained, and came to complete this invention.

[0005] Namely, this invention (A) 80 - 99 % of the weight of poly lactone system polyols whose number average molecular weight obtained by using polyhydric alcohol (a1) for an initiator, and copolymerizing 60 - 85-mol % epsilon-caprolactone (a2), and annular 15 - 40-mol % of monomer (a3) is 1,000-100,000, (B) The poly lactone system elastic body which comes to react in 1 - 20 % of the weight (the sum total of (A) and (B) is 100 % of the weight) of binders, and is characterized by the transparent thing is offered.

[0006] The reaction of (A) poly lactone system polyol and the (B) binder generates the transparent poly lactone system elastic body of this invention.

[0007] (A) poly lactone system polyol in this invention uses polyhydric alcohol (a1) for an initiator, copolymerizes 60 - 85-mol % epsilon-caprolactone (a2), and annular 15 - 40-mol % of monomer (a3), and is obtained. (A) poly lactone system polyol in this invention is essentially amorphous nature, and is transparent.

[0008] Polyhydric alcohol (a1) is usually alcohol of 2 – tetravalence, and, specifically, can illustrate ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexamethylene diol, trimethylol propane, pentaerythritol, etc. Annular monomers (a3) are one or more sorts of monomers chosen from lactone monomers other than epsilon-caprolactone (a2), a cyclic ether monomer, and an annular carbonate monomer. Especially, carbonate, such as other lactone [, such as methylation caprolactones such as epsilon-caprolactone and 4-methyl caprolactone with random copolymeric / good / , delta-valerolactone, and beta propiolactone,], 2, and 2-dimethyl trimethylene-glycol carbonate and trimethylene carbonate, can use it preferably.

[0009] mol presentation % of epsilon-caprolactone (a2) occupied to both sum total if epsilon-caprolactone (a2) and an annular monomer (a3) carry out comparatively — 60–85-mol % — it is the 70–80-mol range of % preferably. The above-mentioned presentation becomes [the poly lactone system elastic body of this invention] opaque in the case where the tough nature of the poly lactone system elastic body of this invention falls, and it exceeds 85-mol % conversely and is not desirable less than [60 mol %].

[0010] as the number average molecular weight of (A) poly lactone system polyol in this invention — 1,000–100,000 — desirable — 3,000–50,000 — it is the range of 5,000–30,000 still more preferably. When the elasticity of the poly lactone system elastic body of this invention falls when the above-mentioned molecular weight is less than 1,000, or it may become opaque and exceeds 100,000 conversely, since the abrasion resistance of the poly lactone system elastic body of this invention, oilproof, tearing strength, tensile strength, etc. fall, it is not desirable.

[0011] Although not limited especially as the manufacture approach of (A) poly lactone system polyol in this invention, to the polyhydric alcohol of one mol of an initiator (a1), a 10–10,000 ppm polymerization catalyst is usually mixed, and 6–850 mols epsilon-caprolactone (a2), a 1.5–400-mol annular monomer (a3), and the approach of carrying out ring breakage copolymerization at the temperature of 50–250 degrees C are enforced preferably.

[0012] As the above-mentioned polymerization catalyst, a tin compound, a titanium compound, an aluminium compound, etc. are desirable, and the 1st tin of chlorination, tin octylate, monobutyl tin oxide, monobutyl tin tris (2-ethyl hexanate), dibutyltin oxide, tetrabutyl titanate, alkyl-JI (phenoxy) aluminum, etc. are specifically mentioned.

[0013] As a (B) binder in this invention, they are compounds with a hydroxyl group and two or more functional groups which can react, or those mixture. Generally, although compounds, such as polybasic acid, a polybasic acid derivative, polyfunctional isocyanate, polyfunctional epoxy, polyfunctional oxazoline, and melanin, are mentioned, the polybasic acid chloride which is excellent in conversion, reaction selectivity, a reaction rate, etc., a phosgene, polyfunctional isocyanate and the compound chosen from melanin, or mixture is used preferably. Especially, the divalent and trivalent alkylene isocyanate which is polyfunctional isocyanate, arylene isocyanate, and isocyanurate are most preferably used from the ease of dealing with it.

[0014] The transparent poly lactone system elastic body of this invention is obtained by reacting with 99 % of the weight in (A) poly lactone system polyol 80 – 1 – 20 % of the weight of (B) binders. Although the preparation presentation of the above-mentioned (A) poly lactone system polyol is 80 – 99 % of the weight, it is 90 – 98% of the weight of the range preferably. Since physical properties, such as the elastic recovery nature of the poly lactone system elastic body of this invention, a low temperature performance-proof, and flexibility, fall when the above-mentioned preparation presentation is less than 80 % of the weight, when exceeding 99 % of the weight conversely preferably, since it becomes difficult to adjust the charge of the (B) binder, both conversion falls sharply and the tough nature of an elastic body is spoiled, it is not desirable.

[0015] (A) The approach of mixing using a well-known kneading machine is mentioned without not receiving a limit and using the inside of a solvent, or a solvent especially as an approach to which poly lactone system polyol and the (B) binder are made to react. Especially, when the (B) binder is a polybasic acid chloride or a phosgene, when the (B) binder is polyfunctional isocyanate or melanin in the mixing chamber of a batch type or continuous system, the approach of reacting in melting kneading machines, such as an approach or an extruder using the aforementioned organic solvent, is preferably used using an organic solvent. It is desirable to bring preferably the ratio of the number of hydroxyl-group mols contained in (A) poly lactone system polyol in these cases and the number of joint functional-group mols contained in the (B) binder close to 1:1 in 1:0.8 to 1:1.3. When the above is out of range, since both conversion falls sharply and the tough nature of an elastic body is spoiled, it is not desirable.

[0016] The transparent poly lactone elastic body of this invention can be used as various mold goods, such as elastic components, a sheet, a film, and fiber, with a well-known facility after the reaction of (A) and (B) both.

[0017]

[Example] Although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited only to these examples.

[0018] The example 1 of [manufacture: Manufacture of poly lactone system polyol Ethylene glycol 3.1g (0.05 mols) and epsilon-caprolactone (a2) 228.3g (two mols) were taught as polyhydric alcohol (a1), 0.05g of stannous chlorides was taught to the 1]1 l. glass flask as an annular monomer (a3) as 2 and 2-dimethyl trimethylene-glycol carbonate 130.1g (one mol) and a polymerization catalyst, and it stirred at 150 degrees C for 2 hours. Then, adding epsilon-caprolactone (a2) 228.3g (two mols) was continued, and it stirred at 150 degrees C for 5 hours. What was obtained was a transparent and colorless hyperviscous fluid, and the standard polystyrene conversion number average molecular weight in GPC measurement was 16,000. Moreover, epsilon-caprolactone was not detected, although 2 and 2-dimethyl trimethylene-glycol carbonate remained 0.56% as a result of measuring the amount of a residual monomer.

[0019] The example 2 of [manufacture: Manufacture of poly lactone system polyol Ethylene glycol 6.2g (0.1 mols) and epsilon-caprolactone (a2) 399.5g (3.5 mols) were taught as polyhydric alcohol (a1), monobutyl tin tris (2-ethyl hexanate) 0.05g was taught to the 2]1 l. glass flask as an annular monomer (a3) as 4-methyl caprolactone 195.2g (1.5 mols) and a polymerization catalyst, and it stirred at 150 degrees C for 5 hours. What was obtained was a transparent and colorless liquid, and the standard polystyrene conversion number average molecular weight in GPC measurement was 7,200. Moreover, although epsilon-caprolactone remained 0.16% as a result of measuring the amount of a residual monomer, 4-methyl caprolactone was not detected.

[0020] Monobutyl tin tris (2-ethyl hexanate) 0.05g was taught to [manufacture of example of manufacture 3:poly caprolactone polyol] 1l. glass flask as polyhydric alcohol (a1) as ethylene glycol 6.2g (0.1 mols), epsilon-caprolactone (a2) 570.7g (five mols), and a polymerization catalyst, and it stirred at 150 degrees C for 5 hours. What was obtained was a white solid-state, in order to crystallize. The standard polystyrene conversion number average molecular weight in GPC measurement was 6,900. Moreover, as an amount of a residual monomer, epsilon-caprolactone was detected 0.24%.

[0021] [example 1: Manufacture of a thermoplastic poly lactone system elastic body (A) poly lactone system polyol 118g obtained in the example 1 of manufacture was put into the 1]1 l. glass flask, and it dissolved in toluene 600ml, and flowed back at 115 degrees C, and azeotropy dehydration was performed. The dope was cooled to 100 degrees C, 1 hour was spent from the dropping funnel and the solution which diluted tolylene diisocyanate (TDI) 1.74g with 50ml toluene as a (B) binder was dropped into the dope. After dropping was stirred at 100 degrees C for 1 hour. The dope was supplied in the 2l. methanol and the obtained polymer was slowly dried in the vacuum drier. This thing was a transparent and colorless amorphous polymer, and the standard polystyrene conversion number average molecular weight in GPC measurement was 195,000.

[0022] [example 2: Manufacture of a thermoplastic poly lactone system elastic body (A) poly lactone system polyol 120g obtained in the example 2 of manufacture was put into the 2]1 l. glass flask, and it dissolved in toluene 600ml, and flowed back at 115 degrees C, and azeotropy dehydration was performed. The dope was cooled to 100 degrees C, 1 hour was spent from the dropping funnel and the solution which diluted tolylene diisocyanate (TDI) 3.48g in 50ml toluene as a (B) binder was dropped into the dope. After dropping was stirred at 100 degrees C for 1 hour. The dope was supplied to the 2l. methanol and the obtained polymer was slowly dried in the vacuum drier. This thing was a transparent and colorless amorphous polymer, and the standard polystyrene conversion number average molecular weight in GPC measurement was 153,000.

[0023] (A) poly lactone system polyol 60g obtained in the example 2 of manufacture was put into the [manufacture of example 3:heat-curing mold poly lactone system elastic body] 100ml beaker, and hexamethylene di-isocyanate mold isocyanurate 3.3g was added as a (B) binder, and it hardened over 1 hour in 150-degree C oven, having lengthened thinly on stainless steel plate manufacturing, and carrying out a nitrogen purge as it is, while stirring and flowing using metal Spa Zillah at the room temperature. This thing is a transparent and colorless elastic body, and was not dissolved in organic solvents, such as a tetrahydrofuran. The piece of a sheet blank test with a thickness of 0.3mm obtained was pierced, and the tension test was performed. The result was indicated to Table -1. Moreover, in order to evaluate a low temperature performance-proof, the test piece was dipped in the -78-degree C tetrahydrofuran bath which put in dry ice for 3 minutes, the tension test was immediately performed after ejection, and **** ductility was measured. The result was collectively indicated to Table -1. Furthermore, **** ductility was measured, while carrying out visual evaluation of the appearance although dipped for one week into kerosene in order to evaluate oilproof.

[0024] In order to compare with the transparent poly lactone system elastic body obtained in the [example 1 of comparison] example 3 Poly caprolactone polyol 60g obtained in the example 3 of manufacture is put into 100ml beaker. It is made to dissolve in 80-degree-C oven, hexamethylene di-isocyanate mold

isocyanurate 3.2g of a binder is added, before crystalizing, metal Spa Zillah is used and stirred, and it lengthens thinly in the shape of stainless steel plate manufacturing. As it is, It hardened over 1 hour in 150-degree C oven, carrying out a nitrogen purge. This thing is a white solid-state and did not show elastic recovery nature. The same physical-properties measurement as an example 3 was performed using this thing. The result was collectively indicated to Table -1.

[0025] In order to compare with the transparent poly lactone system elastic body obtained in the [example 2 of comparison] example 3, the usual polyurethane system elastic body was manufactured. Poly caprolactone polyol 30g obtained in the example 3 of manufacture was put into 100ml beaker, and was dissolved in 80-degree-C oven, 1,4-butanediol 2.4g and hexamethylene di-isocyanate mold isocyanurate 10.6g of a binder were added, and it stirred using metal Spa Zillah, and lengthened thinly in the shape of stainless steel plate manufacturing, and it hardened over 1 hour in 150-degree C oven, carrying out a nitrogen purge as it is. This thing is a white solid-state and did not show elastic recovery nature. This thing was a white elastic body. Using this thing, the same physical-properties measurement as an example 3 was performed, and the result was collectively indicated to Table -1.

[0026]

[Table 1]

表-1

試験項目	実施例3	比較例1	比較例2
引張試験 300%モジュラス (kg/cm ²) 引張伸度 (%)	115 >700	185 320	130 600
耐低温性 引張伸度 (%)	>700	10	150
耐油性 外観 引張伸度 (%)	透明 (変化なし) >700	膨潤 10	シワが発生 470

[0027]

[Effect of the Invention] According to this invention, the poly lactone system polyol of amorphous nature can be obtained by predetermined combination to polyhydric alcohol, epsilon-caprolactone, and an annular monomer, and this thing is transparent while it is amorphous nature. Especially the poly lactone system elastic body by this invention obtained by carrying out specified quantity combination of this poly lactone system polyol and binder is excellent in the description slack tear of poly lactone system polyol, elongation, elastic recovery nature, a low temperature performance-proof, and flexibility, and holds the transparency which is the characteristic effectiveness of this invention. Therefore, since it becomes available and excels in abrasion resistance, tearing strength, tensile strength, weatherability, and oilproof further also when transparency is needed for an elastic body in the reasons of optical property or an activity, it can be used for broad fields, such as industrial use articles, such as a roll, a seal, a gasket, and a bumper, an oilproof machine part, synthetic leather, fiber, a resin modifier, various binders, and adhesives.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127638

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/08	N L Z			
18/42	N D W			
59/40	N J X			
63/91	N L L			
83/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-287301

(22) 出願日 平成6年(1994)10月27日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 渡辺 一司

広島県大竹市玖波4-4-2

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 透明なポリラクトン系弾性体

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性、引裂き・引張り強さ、耐候性、耐油性に優れた透明なポリラクトン系弾性体に関する。

【構成】 (A) 多価アルコール (a_1) を開始剤に用いて60~85モル%の ϵ -カプロラクトン (a_2) および15~40モル%の環状単量体 (a_3) を共重合して得られる数平均分子量が1,000~100,000であるポリラクトン系ポリオール80~99重量%と、(B) 結合剤1~20重量%とを反応させて得られる透明なポリラクトン系弾性体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 多価アルコール (a_1) を開始剤に用いて60～85モル%の ϵ -カプロラクトン (a_2) および15～40モル%の環状単量体 (a_3) を共重合して得られる数平均分子量が1,000～100,000であるポリラクトン系ポリオール80～99重量%と、(B) 結合剤1～20重量% ((A) と (B) の合計は100重量%) とを反応してなり、かつ透明であることを特徴とするポリラクトン系弾性体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明なポリラクトン系弾性体に関する。更に詳しくは、耐摩耗性、引裂強さ、引張強さ、耐候性、および耐油性に優れ、ロール、シール、ガスケット、バンパーなどの工業用品、耐油性機械部品、合成皮革、繊維、樹脂改質剤、各種バインダ、および接着剤などの幅広い分野に好ましく使用され、かつ透明であることが特徴であるポリラクトン系弾性体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリラクトン系ポリオールを原料に用いるポリラクトン系弾性体は、熱可塑性タイプと熱硬化性タイプとに大別される。前者は主にウレタン系熱可塑性エラストマーである。これはポリラクトン系ポリオールと短鎖ポリオールの混合物にポリイソシアネートを付加重合したものである。一方、後者は通常、ポリラクトン系ポリオールにジイソシアネートを反応させた鎖状ポリウレタンジイソシアネートに、架橋剤として多官能アミンを用いて架橋された弾性体である。これらは、耐摩耗性、引裂強さ、引張強さ、耐候性、および耐油性に優れ、幅広い分野に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの弾性体は、ポリラクトン系ポリオール自体が通常結晶性であるが故に、弾性体に占めるポリラクトン系ポリオールの含有率が50重量%を上回る場合には不透明である。一方、弾性体に占めるポリラクトン系ポリオールの含有率が50重量%を上回るものは、引き裂き、伸び、弾性回復性、耐低温性、柔軟性に特に優れている。弾性体の用途の中には、光学的性質または作業上の理由において透明であることを必要とされることがあり、このような用途にはポリラクトン系ポリオールの含有率の高い弾性体を用いることはできなかった。従ってかかる現状から、耐摩耗性、引裂強さ、引張強さ、耐候性、および耐油性に優れ、ロール、シール、ガスケット、バンパーなどの工業用品、耐油性機械部品、合成皮革、繊維、樹脂改質剤、各種バインダ、および接着剤などの幅広い分野に好ましく使用され得る透明なポリラクトン系弾性体の開発が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、本質的に透明なポリラクトン系ポリオールを単独で結合剤と反応させることにより、透明で引裂強さ、引張強さ、耐候性、弾性回復性、耐低温性に優れたポリラクトン系弾性体が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち本発明は、(A) 多価アルコール (a_1) を開始剤に用いて60～85モル%の ϵ -カプロラクトン (a_2) および15～40モル%の環状単量体 (a_3) を共重合して得られる数平均分子量が1,000～100,000であるポリラクトン系ポリオール80～99重量%と、(B) 結合剤1～20重量% ((A) と (B) の合計は100重量%) とを反応してなり、かつ透明であることを特徴とするポリラクトン系弾性体を提供するものである。

【0006】 本発明の透明なポリラクトン系弾性体は、(A) ポリラクトン系ポリオールと (B) 結合剤との反応によって生成する。

【0007】 本発明における (A) ポリラクトン系ポリオールは、多価アルコール (a_1) を開始剤に用いて、60～85モル%の ϵ -カプロラクトン (a_2) および15～40モル%の環状単量体 (a_3) を共重合して得られる。本発明における (A) ポリラクトン系ポリオールは、本質的に非結晶性であり透明である。

【0008】 多価アルコール (a_1) は、通常2～4価のアルコールであり、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等が例示できる。環状単量体 (a_3) は、 ϵ -カプロラクトン (a_2) 以外のラクトン単量体、環状エーテル単量体、環状カーボネート単量体から選択される1種以上の単量体である。中でも、 ϵ -カプロラクトンとランダム共重合性が良好である4-メチルカプロラクトン等のメチル化カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -プロピオラクトン等の他のラクトン類、2,2-ジメチルトリメチレングリコールカーボネート、およびトリメチレンカーボネート等のカーボネート類が好ましく使用できる。

【0009】 ϵ -カプロラクトン (a_2) と環状単量体 (a_3) の割合としては、両者の合計に占める ϵ -カプロラクトン (a_2) のモル組成%が60～85モル%、好ましくは70～80モル%の範囲である。上記組成が60モル%未満では、本発明のポリラクトン系弾性体の強靱性が低下し、逆に85モル%を上回る場合では、本発明のポリラクトン系弾性体が不透明となることがあり好ましくない。

【0010】 本発明における (A) ポリラクトン系ポリオールの数平均分子量としては1,000～100,000好ましくは3,000～50,000、更に好まし

くは5,000~30,000の範囲である。上記分子量が1,000未満の場合は、本発明のポリラクトン系弾性体の弾性が低下したり、不透明となることがあり、逆に100,000を上回る場合には、本発明のポリラクトン系弾性体の耐摩耗性、耐油性および引裂強さ・引張り強度などが低下するため好ましくない。

【0011】本発明における(A)ポリラクトン系ポリオール製造方法としては特に限定されないが、開始剤の多価アルコール(a_1)1モルに対し6~850モルの ϵ -カプロラクトン(a_2)、1.5~400モルの環状単量体(a_3)および通常10~10,000ppmの重合触媒を混合し、50~250℃の温度で開環共重合する方法が好ましく実施される。

【0012】上記重合触媒としては、スズ化合物、チタン化合物および、アルミニウム化合物などが好ましく、具体的には塩化第1スズ、オクチル酸第1スズ、モノブチルスズオキシド、モノブチルスズトリシ(2-エチルヘキサネート)、ジブチルスズオキシド、テトラブチルチタネート、およびアルキルージ(フェノキシ)アルミニウムなどが挙げられる。

【0013】本発明における(B)結合剤としては、水酸基と反応し得る官能基を2個以上有した化合物またはそれらの混合物である。一般的には、多塩基酸、多塩基酸誘導体、多官能イソシアネート、多官能エポキシ、多官能オキサゾリン、およびメラニン等の化合物が挙げられるが、反応率、反応選択率、反応速度等に優れる多塩基酸塩化物、ホスゲン、多官能イソシアネート、およびメラニンから選択される化合物、または混合物が好ましく用いられる。中でも、取扱い易さから多官能イソシアネートである2価および3価のアルキレンイソシアネート、アリーレンイソシアネート、およびイソシアヌレートが最も好ましく用いられる。

【0014】本発明の透明なポリラクトン系弾性体は、(A)ポリラクトン系ポリオール80~99重量%と(B)結合剤1~20重量%とを反応することにより得られる。上記の(A)ポリラクトン系ポリオールの仕込み組成は80~99重量%であるが、好ましくは90~98重量%の範囲である。上記の仕込み組成が80重量%未満の場合には、本発明のポリラクトン系弾性体の弾性回復性、耐低温性、柔軟性等の物性が低下するため好ましくなく、逆に99重量%を上回る場合は、(B)結合剤の仕込み量を調整することが困難となり、両者の反応率が大幅に低下し、弾性体の強靱性が損なわれるため好ましくない。

【0015】(A)ポリラクトン系ポリオールと(B)結合剤とを反応させる方法としては、特に制限を受けなく、溶媒中もしくは溶媒を使用しないで、公知の混練機を用いて混合する方法が挙げられる。特に、(B)結合剤が多塩基酸塩化物またはホスゲンである場合には有機溶媒を用いバッチ式または連続式の混合槽中で、(B)

結合剤が多官能イソシアネートまたはメラニンである場合には、前記の有機溶媒を用いる方法もしくは押出機などの溶融混練機中で反応を実施する方法が好ましく用いられる。これらの場合において(A)ポリラクトン系ポリオールに含有される水酸基モル数と、(B)結合剤に含有される結合官能基モル数との比を1:0.8~1:1.3の範囲で、好ましくは1:1に近づけることが望ましい。上記の範囲外である場合は、両者の反応率が大幅に低下し、弾性体の強靱性が損なわれるため好ましくない。

【0016】本発明の透明なポリラクトン弾性体は、(A)、(B)両者の反応後、公知の設備により、弾性部品、シート、フィルム、繊維などの各種成形品とすることができる。

【0017】

【実施例】実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0018】[製造例1:ポリラクトン系ポリオールの製造 その1] 1リットルガラス製フラスコに、多価アルコール(a_1)としてエチレングリコール3.1g(0.05mol)、 ϵ -カプロラクトン(a_2)228.3g(2mol)、環状単量体(a_3)として、2,2-ジメチルトリメチレングリコールカーボネート130.1g(1mol)および重合触媒として塩化第一スズ0.05gを仕込み、150℃で2時間攪拌した。その後、 ϵ -カプロラクトン(a_2)228.3g(2mol)を追添し続けて150℃で5時間攪拌した。得られたものは、無色透明の高粘度流体であり、GPC測定における標準ポリスチレン換算数平均分子量は16,000であった。また、残存単量体の量を測定した結果、2,2-ジメチルトリメチレングリコールカーボネートが0.56%残存したものの、 ϵ -カプロラクトンは検出されなかった。

【0019】[製造例2:ポリラクトン系ポリオールの製造 その2] 1リットルガラス製フラスコに、多価アルコール(a_1)としてエチレングリコール6.2g(0.1mol)、 ϵ -カプロラクトン(a_2)399.5g(3.5mol)、環状単量体(a_3)として4-メチルカプロラクトン195.2g(1.5mol)および重合触媒としてモノブチルスズトリシ(2-エチルヘキサネート)0.05gを仕込み、150℃で5時間攪拌した。得られたものは無色透明の液体であり、GPC測定における標準ポリスチレン換算数平均分子量は7,200であった。また、残存単量体の量を測定した結果、 ϵ -カプロラクトンが0.16%残存していたが、4-メチルカプロラクトンは検出されなかった。

【0020】[製造例3:ポリカプロラクトンポリオールの製造] 1リットルガラス製フラスコに、多価アルコ

ール (a_1) としてエチレングリコール6, 2g (0.1mol)、 ϵ -カプロラクトン (a_2) 570.7g (5mol) および重合触媒としてモノブチルスズトリス (2-エチルヘキサネート) 0.05g を仕込み、150°Cで5時間攪拌した。得られたものは、結晶化するため白色の固体であった。GPC測定における標準ポリスチレン換算数平均分子量は6,900であった。また、残存単量体の量としては、 ϵ -カプロラクトンが0.24%検出された。

【0021】〔実施例1：熱可塑性ポリラクトン系弾性体の製造 その1〕1リットルガラス製フラスコに、製造例1で得られた(A)ポリラクトン系ポリオール118gを入れ、トルエン600mlに溶解し、115°Cで還流し共沸脱水を行った。ドープを100°Cまで冷却し、(B)結合剤としてトリレンジイソシアネート(TDI)1.74gを50mlのトルエンで希釈した溶液を滴下ロートから1時間を費やして、ドープ中に滴下した。滴下後も100°Cで1時間攪拌した。ドープを2リットルのメタノール中に投入し、得られたポリマーを減圧乾燥器の中でゆっくり乾燥した。このものは、無色透明のアモルファスポリマーであり、GPC測定における標準ポリスチレン換算数平均分子量は195,000であった。

【0022】〔実施例2：熱可塑性ポリラクトン系弾性体の製造 その2〕1リットルガラス製フラスコに、製造例2で得られた(A)ポリラクトン系ポリオール120gを入れ、トルエン600mlに溶解し、115°Cで還流し共沸脱水を行った。ドープを100°Cまで冷却し、(B)結合剤としてトリレンジイソシアネート(TDI)3.48gを50mlのトルエンに希釈した溶液を、滴下ロートから1時間を費やして、ドープ中に滴下した。滴下後も100°Cで1時間攪拌した。ドープを2リットルのメタノールに投入し、得られたポリマーを減圧乾燥器の中でゆっくり乾燥した。このものは、無色透明のアモルファスポリマーであり、GPC測定における標準ポリスチレン換算数平均分子量は153,000であった。

【0023】〔実施例3：熱硬化型ポリラクトン系弾性体の製造〕100mlピーカーに、製造例2で得られた、(A)ポリラクトン系ポリオール60gを入れ、(B)結合剤としてヘキサメチレンジイソシアネート型

イソシアヌレート3.3gを添加し、室温で金属製スパチラを用いて攪拌し、流動するうちにステンレス製板上に薄くのばし、このまま、窒素バージしながら150°Cのオーブンの中で1時間かけて硬化した。このものは、無色透明の弾性体であり、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解しなかった。得られた厚さ0.3mmのシートから試験片を打ち抜き、引張試験を行った。結果を表-1に記載した。また耐低温性を評価するために、ドライアイスを入れた-78°Cのテトラヒドロフラン浴に3

10 分間試験片を浸し、取り出し後直ちに引張試験を行い、引張伸度を測定した。結果を併せて表-1に記載した。更に、耐油性を評価するため、灯油中に1週間浸したものの外観を目視評価すると共に、引張伸度を測定した。【0024】〔比較例1〕実施例3で得られた透明なポリラクトン系弾性体と比較するために、製造例3で得られたポリカプロラクトンポリオール60gを100mlピーカーに入れ、80°Cオーブン中で溶解させ、結合剤のヘキサメチレンジイソシアネート型イソシアヌレート3.2gを添加し、結晶化しないうちに金属製スパチラを用いて攪拌し、ステンレス製板状に薄くのばし、このまま、窒素バージしながら150°Cのオーブンの中で1時間かけて硬化した。このものは白色の固体であり、弾性回復性を示さなかった。このものを用い、実施例3と同様な物性測定を行った。結果を表-1に併せて記載した。

【0025】〔比較例2〕実施例3で得られた透明なポリラクトン系弾性体と比較するため、通常のポリウレタン系弾性体を製造した。製造例3で得られたポリカプロラクトンポリオール30gを、100mlピーカーに入れ、80°Cオーブン中で溶解させ、1,4-ブタンジオール2.4gおよび結合剤のヘキサメチレンジイソシアネート型イソシアヌレート10.6gを添加し、金属製スパチラを用いて攪拌し、ステンレス製板状に薄くのばし、このまま窒素バージしながら150°Cのオーブンの中で1時間かけて硬化した。このものは、白色の固体であり弾性回復性を示さなかった。このものは白色の弾性体であった。このものを用い、実施例3と同様な物性測定を行い、結果を表-1に併せて記載した。

【0026】

【表1】

表-1

試験項目	実施例3	比較例1	比較例2
引張試験 300%モジュラス (kg/cm ²) 引張伸度(%)	115 >700	185 320	130 600
耐低温性 引張伸度(%)	>700	10	150
耐油性 外観 引張伸度(%)	透明 (変化なし) >700	膨潤 10	シワが発生 470

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、多価アルコール、ε-カプロラクトン、環状単量体との所定の配合により、非結晶性のポリラクトン系ポリオールを得ることができ、このものは非結晶性であると共に透明である。かかるポリラクトン系ポリオールと結合剤を所定量配合して得られた本発明によるポリラクトン系弾性体は、ポリラク
20
ン系ポリオールの特徴たる引き裂き、伸び、弾性回復性、耐低温性、柔軟性に特に優れ、かつ本発明の特有の*

*効果である透明性を保持する。従って、弾性体が光学的性質または作業上の理由において透明性を必要とされる場合にも、利用可能となり、さらに耐摩耗性、引裂強さ、引張強さ、耐候性、および耐油性に優れることから、ロール、シール、ガスケット、バンパーなどの工業用品、耐油性機械部品、合成皮革、繊維、樹脂改質剤、各種バインダ、および接着剤などの幅広い分野に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C08G 73/00

識別記号

NTB

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.